

①③ DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION

1^{re} PUBLICATION

②② Date de dépôt 23 juin 1969, à 14 h 30 mn.
④① Date de la mise à la disposition du
public de la demande B.O.P.I. — «Listes» n. 16 du 21-4-1972.

⑤① Classification internationale (Int. Cl.) C 10 g 13/00.

⑦① Déposant : Société dite : UNIVERSAL OIL PRODUCTS COMPANY, résidant aux
États-Unis d'Amérique.

Titulaire : *Idem* ⑦①

⑦④ Mandataire : Cabinet Lavoix, 2, place d'Estienne-d'Orves, Paris (9).

⑤④ Procédé d'hydrogénation d'essence de pyrolyse.

⑦② Invention de :

③③ ③② ③① Priorité conventionnelle :

La présente invention est relative à l'hydrogénation d'hydrocarbures pour obtenir la stabilisation d'essence de pyrolyse en séparant sélectivement les dioléfiniques et les oléfiniques.

On sait, dans la technique, que l'une des voies industriellement intéressantes pour préparer des hydrocarbures oléfiniques normalement gazeux précieux, tels que l'éthylène et le propylène, consiste à effectuer le craquage thermique ou pyrolyse de fractions d'hydrocarbures tels que les hydrocarbures paraffiniques légers et les fractions de naphtes obtenus à partir du pétrole. Habituellement, la réaction de pyrolyse est effectuée en l'absence de catalyseur, à température élevée et, souvent, en présence d'un diluant tel que de la vapeur d'eau surchauffée. D'une façon générale, la réaction est effectuée dans un réacteur tubulaire, ou dans plusieurs serpentins de four de craquage. Selon la charge et les conditions opératoires particulièrement utilisées pour la pyrolyse, l'effluent de la zone de craquage peut comprendre des hydrocarbures oléfiniques légers tels que l'éthylène, le propylène, le butylène, etc.. ou des mélanges de ceux-ci. Outre ces gaz oléfiniques légers, on obtient aussi une quantité significative d'essence de pyrolyse qui contient des quantités indésirables d'hydrocarbures dioléfiniques et/ou de composés soufrés. Souvent, également, l'essence de pyrolyse est riche en hydrocarbures aromatiques qu'il est désirable de recueillir, mais la portion aromatique de l'essence de pyrolyse est habituellement fortement souillée par des hydrocarbures oléfiniques qui font qu'il est extrêmement difficile de recueillir les composés aromatiques sous forme très pure.

Les processus^{us} antérieurs classiques, pour la préparation de gaz oléfiniques légers tels que l'éthylène, par exemple, peuvent charger de l'éthane, du propane ou une fraction de naphte obtenue par distillation directe et contenant environ 5% d'hydrocarbures aromatiques, dans une installation de pyrolyse. L'effluent de pyrolyse est séparé en les fractions désirées dont une comprend habituellement une fraction d'essence de pyrolyse (de C₅ à 204°C) qui représente, par exemple, environ 1 à 40% du poids de la charge de naphte initiale, selon la nature de la charge et le degré de rigueur du craquage. Comme l'essence de pyrolyse est fortement souillée, comme dit précédemment, on la soumet à un traitement d'hydrogénation afin de saturer les composés oléfiniques et/ou dioléfiniques et d'éliminer les

comp sés soufr's. Ils n'est pas rare que, selon les techniques antérieures, on charge également la fraction d'essence de pyrolyse traitée par l'hydrogène dans une installation d'extraction des composés aromatiques afin de recueillir les hydrocarbures aromatiques tels que le benzène, le toluène et le xylène. Des modes d'extraction représentatifs, utilisant un solvant tel que le sulfolane ou les glycols sont bien connus des spécialistes de la technique de l'extraction des composés aromatiques.

Cependant, la teneur en diènes de l'essence de pyrolyse selon les techniques antérieures, telle que mesurée par son Indice de Diène bien connu, est habituellement comprise entre 20 et 70. Les composés dioléfiniques posent des difficultés particulières dans le fonctionnement des installations de traitement par l'hydrogène car ces composés provoquent un encrassement très important des installations ainsi qu'un encrassement du lit de catalyseur. Le procédé de traitement par l'hydrogène selon les techniques antérieures subit dans une certaine mesure cet encrassement dû à la formation de polymères. Les processus selon les techniques antérieures ont tenté d'améliorer l'efficacité de l'installation de traitement par l'hydrogène soit en provoquant la réaction de polymérisation préalablement au stade de traitement par l'hydrogène, empêchant ainsi le polymère d'atteindre les installations aval, et/soit en utilisant des techniques et des schémas opératoires qui tendent à réduire au minimum la formation de polymères. Aucune de ces tentatives antérieures n'a été complètement couronnée de succès pour surmonter la difficulté que représente l'encrassement résultant des composés dioléfiniques présents dans l'essence de pyrolyse.

Cependant, et c'est un fait plus important, les processus selon les techniques antérieures ne fournissent pas de sélectivité dans l'installation de traitement par l'hydrogène. Par exemple, la réaction d'hydrogénation peut ne pas cesser avec la transformation des dioléfines en oléfines mais, souvent, peut saturer complètement les oléfines et, même, hydrogéner des portions substantielles d'hydrocarbures aromatiques. Il est bien évident que cette non-sélectivité a pour résultat une diminution du rendement en produits désirables dans l'essence de pyrolyse. Bien que les hydrocarbures aromatiques puissent ne pas être hydrogénés, plus souvent, les hydrocarbures oléfiniques sont complètement saturés, abaissant ainsi de manière

significative l'indice d'octane de mélange

de la portion de l'essence de pyrolyse qui est normalement utilisée dans les combustibles pour moteurs.

C'est pourquoi la présente invention a pour but de fournir un procédé d'hydrogénation d'hydrocarbures pour stabiliser l'essence de pyrolyse. La présente invention a pour but particulier de fournir un procédé de séparation des dioléfinés de l'essence de pyrolyse, sans détruire les oléfinés, tout en séparant simultanément les dioléfinés, les oléfinés et les composés soufrés de la portion aromatique de l'essence de pyrolyse.

En conséquence, la présente invention a pour objet un procédé d'hydrogénation d'essence de pyrolyse contenant du soufre, procédé selon lequel:

(a) on sépare l'essence de manière à obtenir une fraction relativement légère comprenant des hydrocarbures en C_5 et une fraction relativement lourde comprenant des hydrocarbures bouillant dans une gamme de C_6 à $204^{\circ}C$,

(b) on mélange cette fraction lourde avec de l'hydrogène et un courant de recyclage et on fait passer le mélange résultant vers une première zone de réaction,

(c) dans celle-ci, on met le mélange en contact avec un catalyseur comprenant du palladium sur alumine lithiée et on transforme les diènes de ce mélange en oléfinés, sans transformation sensible des composés soufrés en hydrogène sulfuré,

(d) on met l'effluent total résultant, provenant de cette première zone de réaction, en contact avec un catalyseur de désulfuration, dans une deuxième zone de réaction dans laquelle on transforme à peu près complètement les oléfinés contenus dans ledit effluent en composés saturés et les composés soufrés en hydrogène sulfuré,

(e) on fait passer l'effluent total de la deuxième zone de réaction, en même temps que ladite fraction relativement légère, dans une troisième zone de réaction,

(f) dans celle-ci on met l'effluent et ladite fraction en contact, en présence d'hydrogène, avec un catalyseur comprenant du palladium sur alumine lithiée, et on transforme à peu près complètement les diènes contenus dans ces courants en oléfinés,

(g) on sépare l'effluent total résultant, provenant de la troi-

sième zone de réaction, de manière à obtenir une fraction gazeuse de recyclage comprenant de l'hydrogène, une fraction hydrocarbonée contenant des oléfines en C_5 , une fraction à peu près exempt d'oléfinest riche en composés aromatiques, et une fraction d'essence 5 comprenant des hydrocarbures en C_9+ et

(h) on renvoie au moins une partie de cette fraction d'essence et la fraction gazeuse comprenant de l'hydrogène vers la première zone de réaction.

La sélectivité de la présente invention repose sur la découverte 10 que ce procédé d'hydrogénation remarquable à trois stades permet d'obtenir les résultats désirés de séparer les dioléfinest, de séparer sélectivement les oléfines et de séparer simultanément les composés soufrés de diverses fractions d'essence de pyrolyse de manière qu'on puisse obtenir un rendement maximum en produits désirés. L' 15 utilisation d'un catalyseur au palladium, dans la première zone de réaction, permet de réaliser la transformation sélective des dioléfinest en oléfines sans désulfuration sensible. On obtient ce résultat en maintenant la température, au premier stade, au-dessous de la température de désulfuration. Il est préférable de maintenir la première 20 zone de réaction à une température de 93 à 204°C et sous une pression manométrique de 13,6 à 81,5 atmosphères. Il est préférable d'utiliser une vitesse spatiale horaire liquide comprise entre 1 et 10, basée sur la charge combinée. Il est préférable d'utiliser un excès molaire d'hydrogène, une quantité d'hydrogène de 89 à 890 25 m³ normaux par kilolitre, par rapport à la charge combinée ou totale, envoyée vers le réacteur étant satisfaisante.

L'opération effectuée dans la deuxième zone de réaction selon la présente invention est essentiellement une opération de désulfuration utilisant n'importe lequel des catalyseurs de désulfuration 30 bien connus. Il s'est avéré que le catalyseur de désulfuration classique, contenant du nickel, est particulièrement satisfaisant pour séparer le soufre de la fraction relativement lourde d'essence de pyrolyse tout en saturant simultanément les composés oléfiniques qui y sont contenus. Il s'est avéré qu'il ne se produit pas de saturation 35 sensible des composés aromatiques lorsqu'on choisit les conditions opératoires de façon appropriée. Les conditions opératoires préférées, dans la deuxième zone de réaction, comprennent une température de 316 à 427°C et une pression sensiblement identique à celle

de la première zone de réaction. Un catalyseur de désulfuration particulièrement préférable est constitué par du molybdate - nickel sur support d'alumine.

Les conditions opératoires, pour la troisième zone de réaction, sont particulièrement importantes. On remarquera que, lors de la mise en oeuvre de la présente invention, l'effluent hydrocarboné total provenant du deuxième stade de réaction est mélangé avec la fraction relativement légère obtenue à partir de l'essence de pyrolyse. Ce mélange a pour but d'abaisser à une valeur relativement basse l'indice de diène de la charge totale envoyée vers la troisième zone de réaction. Il s'est avéré que la fraction en C_5 d'essence de pyrolyse contient, par exemple, de 50 à 80%, en poids, d'hydrocarbures dioléfiniques conjugués. Ces dioléfiniques contribueraient de manière significative à la formation de polymères dans la troisième zone de réaction. On a découvert, maintenant, que l'utilisation de l'effluent hydrocarboné à peu près complètement saturé provenant de la deuxième zone de réaction, à titre de diluant, est particulièrement avantageuse. La troisième zone de réaction utilise le catalyseur préféré au palladium. Les dioléfiniques sont sélectivement transformés en oléfiniques, à une température de 143 à 288°C et, mieux, de 182 à 260°C. Il s'est avéré qu'on n'obtient pas de résultats particulièrement désirables en opérant en-dehors de ces limites de température. En conséquence, il est préférable que la température de la troisième zone de réaction soit maintenue dans ces limites, sinon les hydrocarbures oléfiniques seraient indûment saturés et/ou les diènes seraient transformés en dicyclopentadiène indésirable qui est extrêmement difficile à séparer de la fraction d'essence. On peut souvent, au troisième stade de réaction, utiliser une vitesse spatiale horaire liquide (VSHL) supérieure à celle de la première zone de réaction. Une VSHL de 5 à 20, par rapport à la charge combinée, est satisfaisante. Là encore, il est préférable que la pression dans la troisième zone de réaction soit à peu près la même que dans les deux autres zones de réaction, en tenant compte de la chute de pression normale dans le système.

Il est préférable que la totalité de l'hydrogène frais ne soit ajoutée au système que par la première zone de réaction, bien que l'addition d'hydrogène frais dans les deux autres zones de réaction puisse être désirable de temps en temps.

On insistera sur le fait que la présente invention repose sur la découverte que le catalyseur contenant du palladium est particulièrement utile pour transformer sélectivement les diènes en oléfines. Contrairement aux enseignements des techniques antérieures, un catalyseur contenant du platine n'est pas satisfaisant pour la mise en oeuvre de la présente invention. On a également découvert que le palladium déposé sur support d'alumine lithiée est nettement préférable. La présence de lithium sur le support permet d'obtenir des résultats remarquables en réduisant la formation de gomme provoquée sur les sites acides du catalyseur par polymérisation des diènes.

Le catalyseur contenant du palladium utilisé selon la présente invention est préparé en utilisant des particules d'alumine sphériques obtenues selon le procédé bien connu de chute dans l'huile. Ces catalyseurs préférés peuvent contenir 0,75 ou 0,375%, en poids, de palladium, incorporé à l'aide d'une technique d'imprégnation en utilisant les quantités appropriées de dinitro-anisole palladié. Après évaporation jusqu'à ce que le produit paraisse sec à l'oeil nu et séchage à l'air pendant environ une heure à 38°C, l'alumine imprégnée de palladium est calcinée à 593°C environ, pendant environ deux heures. Le constituant lithium est ensuite incorporé, en utilisant les quantités nécessaires de nitrate de lithium pour obtenir des catalyseurs à 0,33% et 0,5% de lithium, au cours d'un processus d'imprégnation, et le produit composite est à nouveau séché et calciné. Un catalyseur nettement préférable, pour l'hydrogénation des diènes, comprend 0,4%, en poids, de palladium, 0,5%, en poids, de lithium sur une base sphérique de 1,587 mm. C'est ainsi que, d'une façon générale, le catalyseur particulièrement préférable à utiliser dans les première et troisième zones de réaction de la présente invention comprend de l'alumine lithiée contenant environ 0,05 à 5,0%, en poids, de palladium.

Les charges préférées pour la présente invention peuvent être obtenues par une réaction de pyrolyse pour la transformation d'hydrocarbures en hydrocarbures oléfiniques normalement gazeux. La pyrolyse est effectuée, de manière appropriée, dans des conditions opératoires comprenant une température de 538 à 927°C et, mieux, de 732 à 843°C, sous une pression manométrique de 0 à 1,4 atmosphère et mieux, de 0,3 à 0,7 atmosphère, et avec un temps de séjour de 0,5 à 25 secondes et, mieux, de 3 à 10 secondes dans la zone de réaction.

69 20936

2104631

7

Pour que la réaction de pyrolyse se poursuive ensuite sans buta-
tion induite du réacteur tubulaire, on utilise un diluant liquide, par
exemple de la vapeur d'eau, des gaz légers, etc.. L'utilisation de
vapeur d'eau surchauffée comme diluant est particulièrement préféra-
ble. La vapeur d'eau peut être ajoutée, dans la zone de réaction, en
une quantité de 0,2 à 1,0 kg de vapeur d'eau par kg d'hydrocarbure
et, de préférence, en une quantité de 0,3 à 0,7 kg par kg et, notam-
ment, de 0,5 kg par kg.

Au dessin annexé, donné uniquement à titre d'exemple, la Fig.
10 unique représente schématiquement un mode de mise en oeuvre de la
présente invention. Une essence de pyrolyse typique, comprenant une
substance en C_5 + séparée de l'effluent d'une zone de réaction de
pyrolyse à la vapeur d'eau, passe, par un conduit 10, dans une tour
11 de dépentanisation. On entretient des conditions appropriées dans
15 la tour de dépentanisation 11 pour séparer la charge en une fraction
en C_5 et une fraction en C_6^+ . La fraction en C_5 contient essentiel-
lement des hydrocarbures comprenant des paraffines/et des naphthènes
en C_5 , ainsi que des oléfines en C_5 et des hydrocarbures dioléfiniques
en C_5 . Dans certains cas, il peut y avoir présence de petites quan-
20 tités d'hydrocarbures légers, par exemple en C_4 , mais, habituelle-
ment ces hydrocarbures légers présents comme impuretés ne sont pas
significatifs. On évacue la fraction en C_5 de la tour de dépentani-
sation 11 pour l'utiliser ultérieurement dans la troisième zone de
réaction décrite de manière plus détaillée ci-dessous. La fraction
25 lourde de la charge est évacuée par un conduit 12 et, de préférence,
est introduite dans une colonne 13 de redistillation. Le but de la colonne
13 est de produire une fraction nettement dans la gamme de C_6 à
fraction de l'essence de pyrolyse bouillant dans la gamme de C_6 à
188°C qui contient la concentration la plus élevée en hydrocarbures
30 aromatiques désirables tels que le benzène, le toluène et le xylène.
Dans certains cas, les colonnes 11 et 13 peuvent être confondues en
une seule colonne mais, d'une façon générale, il est préférable de
les maintenir sous forme de colonnes séparées. La substance indési-
rable en 188°C+ est retirée de la colonne de redistillation 13 par un
35 conduit 14 et est évacuée par des dispositifs connus des spécialistes.
On fait passer la fraction désirée en C_6 -188°C, par un conduit
16, on la mélange à un courant de diluant, décrit ci-après, prove-
nant d'un conduit 40, puis, par un conduit 17, dans un réacteur 18

c ntenant le catalyseur préféré, au palladium. L'effluent total du réacteur 18 est retiré par un conduit 19, chauffé dans un échangeur 20, sa température est considérablement élevée par un dispositif de chauffage 21, et l'effluent chauffé passe, par un conduit 22, dans un réacteur 23. On remarquera que l'effluent total comprenant l'hydrogène passe directement du réacteur 18 dans le réacteur 23, sans qu'intervienne une séparation de celui-ci. Normalement, une quantité suffisante d'hydrogène a été ajoutée au système, comme décrit ci-dessous, pour qu'il ne soit pas nécessaire d'ajouter des quantités supplémentaires d'hydrogène pour la réaction de désulfuration dans le réacteur 23.

On fait passer l'effluent du réacteur 23 dans l'échangeur de chaleur 20, dans lequel il abandonne de la chaleur à l'effluent du réacteur 18 dans le conduit 19, puis on le fait passer dans un échangeur thermique 25 dans lequel il abandonne encore de la chaleur au courant de diluant décrit ci-après. On mélange ensuite l'effluent du réacteur 23 avec la fraction en C_5 précitée amenée par un conduit 15. D'une façon générale, on fait passer l'effluent tout entier du réacteur 23 directement dans un réacteur 27, par un conduit 26. Cependant, dans certains cas, il peut être souhaitable d'éliminer, par un dispositif non représenté, l'hydrogène sulfuré gazeux, préalablement à l'introduction dans le réacteur 27, car une quantité excessive d'hydrogène sulfuré peut provoquer la formation de mercaptan dans la troisième zone de réaction. Toutefois, normalement, tant que la charge dans le conduit 16 contient moins de 1000 parties pour un million, en poids, (ppm) d'hydrogène sulfuré et, notamment, moins d'environ 500 ppm d'hydrogène sulfuré, il n'est pas nécessaire de procéder à une séparation d' H_2S entre le réacteur 23 et le réacteur 27.

Le mélange dans lequel sont réunis les hydrocarbures en C_5 du conduit 15 et les hydrocarbures saturés en C_6+ contenus dans un conduit 24 passe, par le conduit 26, dans le réacteur 27 dans lequel on maintient des conditions permettant la conversion sélective des dioléfinés en C_5 et des hydrocarbures oléfiniques en C_5 . La présence de l'effluent saturé, dans le conduit 24, fait efficacement diminuer l'indice de diène de la charge combinée envoyée vers le réacteur 27 de sorte que la formation de polymère et de gomme, dans la troisième zone de réaction, est réduite au minimum. On évacue l'effluent du

réacteur 27 par un conduit 28, on le refroidit dans un dispositif réfrigérant 29, et on le fait passer, par un conduit 30, dans une zone de séparation 31.

On maintient, dans la zone de séparation 31, des conditions telles qu'une fraction gazeuse comprenant de l'hydrogène est évacuée par un conduit 32 et qu'une fraction d'hydrocarbures normalement liquides contenant les produits hydrogénés désirés est évacuée par un conduit 35. On fait ensuite passer le courant contenant les produits hydrogénés, dans le conduit 35, dans une installation de fractionnement 36 afin de le séparer en les fractions désirées. On évacue une fraction d'essence en C_5 par un conduit 37, fraction utilisable pour mélanger à de l'essence car elle contient encore une quantité substantielle d'hydrocarbures oléfiniques. Une fraction de composés aromatiques riche en benzène, xylène et toluène (BTX) est évacuée par un conduit 38 et est utilisable comme charge vers, par exemple, une installation d'extraction par solvant au sulfolane car la substance dans le conduit 38 à peu près exempte d'oléfines. La portion restante des hydrocarbures hydrogénés représente la substance en C_9+ recueillie et est évacuée par un conduit 39. On peut éventuellement retirer une partie de cette substance par un conduit 41 et, comme elle est à peu près exempte de soufre et exempte de dioléfines, on peut la mélanger à la fraction d'essence en C_5 du conduit 37 et la faire passer dans une installation de mélange d'essence utilisable comme combustible pour moteur, non représentée. Toutefois, il est préférable que la substance contenue dans le conduit 39 soit mélangée à de l'hydrogène contenu dans le conduit 32, provenant du séparateur 31 et d'un compresseur 34. On fait passer le mélange d'hydrogène et de substance en C_9+ , par le conduit 40, dans l'échangeur thermique 25 dans lequel il est chauffé de manière importante jusqu'à la température de la réaction, et on le fait passer en mélange avec la substance $C_6-188^\circ C$ provenant du conduit 16, comme décrit ci-dessus. La quantité de substance renvoyée, par le conduit 39, dans le réacteur 18, est choisie de manière que l'indice de diène de la charge combinée envoyée vers le réacteur 18 soit inférieur à 15 et, mieux, inférieur à 12 et, notamment compris entre 5 et 10. Il s'est avéré que, lorsqu'on opère de cette manière, il ne se produit pas de formation de polymère et de gomme de façon significative dans le réacteur 18.

On voit ainsi qu'en substance, la présente invention fournit un procédé de stabilisation de l'essence de pyrolyse, selon lequel les dioléfines sont séparés de la fraction d'essence sans détruire les oléfines, tout en séparant simultanément les dioléfines, les oléfines et les composés soufrés de la fraction aromatique BTX.

L'exemple suivant est donné pour démontrer le fonctionnement de la présente invention. On choisit ces conditions opératoires typiques:

	Réacteur 18	Réacteur 23	Réacteur 27
10 Température, °C	149	343	182
Pression manométrique (atmos.)	54,4	54,4	54,4
VSHL	3	3	6
Catalyseur	Pd	Moly. - Ni	Pd

La charge envoyée vers le réacteur 18 est une fraction $C_6-188^\circ C$ séparée d'essence de pyrolyse et la charge fraîche envoyée vers le réacteur 27 est une fraction en C_5 séparée de la même essence de pyrolyse. On obtient les bilans suivants en opérant dans les conditions ci-dessus et avec le catalyseur nettement préféré précité: ces bilans figurent au tableau I suivant.

20 On remarquera, d'après cet exemple, que le BTX disponible n'est pas hydrogéné, que la teneur en oléfines de la portion essence des composés en C_5 n'est pas diminuée de manière significative et que la teneur en oléfines de la portion aromatique est efficacement séparée.

25 Dans le tableau: P = paraffines

N = naphthènes

O = oléfines

DiO = dioléfines

Arom. = composés aromatiques

TABLEAU I

	Charge brute Poids %	Réacteur 18 Charge frai- che Produit Poids %	Réacteur 23 Charge frai- che Produit Poids %	Réacteur 27 Charge C ₅ Poids %	Produit total (F.C.) Poids %
--	-------------------------	---	---	---	---------------------------------

Consommation
d'hydrogène
chimique

	0,09	0,38	0,18	
C ₅ P+N	0,30		0,30	0,30
C ₅ O	2,10		2,10	7,08
C ₅ D ₁₀	4,80		4,80	8,62
C ₆ P+N	1,80	1,80	8,62	---
C ₆ O	4,70	6,33	---	---
C ₆ D ₁₀	1,60	---	---	---
Benzène	26,40	26,40	26,40	26,14
C ₇ P+N	1,20	1,20	4,36	4,36
C ₇ O	1,10	2,33	---	---
C ₇ D ₁₀	1,20	---	---	---
Toluène	25,40	25,40	24,65	24,65
C ₈ P+N	0,70	0,70	2,61	2,61
C ₈ O	0,60	1,22	---	---
C ₈ D ₁₀	0,60	---	---	---
Xylènes	13,70	13,70	13,05	13,05
C ₉ -188°C P+N	0,40	0,40	2,04	2,04
C ₉ -188°C O	0,40	0,81	---	---
C ₉ -188°C D ₁₀	0,40	---	---	---
C ₉ -188°C Arom.	8,50	8,50	7,70	7,70
188°C +	4,10	---	---	---
	100,00	88,79	89,17	96,55
Colonne de redistillation 4,10				

REVENDICATIONS

1. Un procédé d'hydrogénation d'essence d pyrolyse cont nant du soufre, caractérisé en ce que:

(a) on sépare l'essence de manière à obtenir une fraction relativement légère comprenant des hydrocarbures en C_5 et une fraction relativement lourde comprenant des hydrocarbures bouillant dans une gamme de C_6 à $204^{\circ}C$,

(b) on mélange cette fraction lourde avec de l'hydrogène et un courant de recyclage et on fait passer le mélange résultant vers une
10 première zone de réaction,

(c) on met, dans celle-ci, le mélange en contact avec un catalyseur comprenant du palladium sur alumine lithiée et on transforme les diènes de ce mélange en oléfines, sans transformation sensible des composés soufrés en hydrogène sulfuré,

(d) on met l'effluent total résultant, provenant de cette première zone de réaction, en contact avec un catalyseur de désulfuration, dans une deuxième zone de réaction dans laquelle on transforme à peu près complètement les oléfines contenues dans ledit effluent en composés saturés et les composés soufrés en hydrogène sulfuré,

(e) on fait passer l'effluent total de la deuxième zone de réaction, en même temps que ladite fraction relativement légère, dans une troisième zone de réaction,

(f) on met, dans celle-ci, l'effluent et ladite fraction en contact, en présence d'hydrogène, avec un catalyseur comprenant du
25 palladium sur alumine lithiée et on transforme à peu près complètement les diènes contenus dans ces courants en oléfines,

(g) on sépare l'effluent total résultant, provenant de la troisième zone de réaction, de manière à obtenir une fraction gazeuse de recyclage comprenant de l'hydrogène, une fraction hydrocarbonée contenant des oléfines en C_5 , une fraction à peu près exempte d'oléfin
30 es et riche en composés aromatiques, et une fraction d'essence comprenant des hydrocarbures en C_9+ et

(h) on renvoie au moins une partie de cette fraction d'essence et la fraction gazeuse comprenant de l'hydrogène vers la première
35 zone de réaction.

2. Un procédé suivant la revendication 1, caractérisé en ce qu' on effectue la réaction dans la première zone de réaction à une température de 93 à $200^{\circ}C$, sous une pression manométrique d $13,6$ à

COPY

81,5 atmosphères, à une vitesse spatiale horaire liquide de 1 à 10 basée sur la charge combinée et en présence d'un excès molaire d'hydrogène.

3. Un procédé suivant la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que le catalyseur de désulfuration, dans la deuxième zone de réaction, comprend du molybdate de nickel sur alumine.

4. Un procédé suivant l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce qu'on effectue la réaction, dans la deuxième zone de réaction, à une température de 316 à 427°C.

10 5. Un procédé suivant l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce qu'on effectue la réaction, dans la troisième zone de réaction, à une température de 143 à 288°C et à une vitesse spatiale horaire liquide de 5 à 20.

6. Un procédé suivant l'une quelconque des revendications 2 à 15 5, caractérisé en ce que l'excès molaire d'hydrogène comprend de 89 à 890 mètres cubes normaux d'hydrogène par kilolitre de charge combinée envoyée vers la première zone de réaction.

7. Un procédé suivant l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que le catalyseur, dans les première et troisième zones de réaction, comprend environ 0,05 à 5,0%, en poids, de 20 palladium sur alumine lithiée.

8. Un procédé suivant l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisé en ce que la seule source d'hydrogène, pour les deuxième et troisième zones de réaction, est l'effluent de la première 25 zone de réaction.

